

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
in this Office.

願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月28日

願 番 号  
Application Number: PCT/J P 03 / 05453

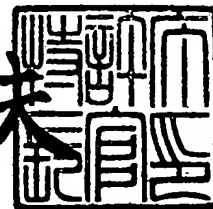
願 人  
Applicant (s): 味の素株式会社  
英 謙二  
鈴木 正浩

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004 年 3 月 11 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証平 16-500082

# 受理官庁用写し

1/4

PAMA-15246

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2003年04月28日（28. 04. 2003）月曜日 16時07分11秒

0	受理官庁記入欄	PCT/JP03/05453
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	28.04.03
0-3	(受付印)	PCT International Application 日 本 国 特 許 庁
0-4	様式-PCT/R0/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01.01.2003)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	PAMA-15246
I	発明の名称	双頭型塩基性アミノ酸誘導体
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	味の素株式会社
II-4en	Name	Ajinomoto Co., Inc.
II-5ja	あて名:	104-8315 日本国 東京都 中央区 京橋一丁目15番1号
II-5en	Address:	15-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku, Tokyo 104-8315 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	03-5250-8111
II-9	ファクシミリ番号	03-5250-8293
III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-1-4ja	氏名 (姓名)	英 謙二
III-1-4en	Name (LAST, First)	HANABUSA, Kenji
III-1-5ja	あて名:	386-0005 日本国 長野県 上田市 古里1918-16
III-1-5en	Address:	1918-16, Kosato Ueda-shi, Nagano 386-0005 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2003年04月28日 (28. 04. 2003) 月曜日 16時07分11秒

III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-2-1	この欄に記載した者は	米国のみ (US only)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4j a	氏名(姓名)	鈴木 正浩
III-2-4e n	Name (LAST, First)	SUZUKI, Masahiro
III-2-5j a	あて名:	386-0017 日本国 長野県 上田市 踏入 2-16-20
III-2-5e n	Address:	2-16-20, Fumiiri Ueda-shi, Nagano 386-0017 Japan
III-2-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-2-7	住所(国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	酒井 宏明
IV-1-1en	Name (LAST, First)	SAKAI, Hiroaki
IV-1-2ja	あて名:	100-0013 日本国 東京都 千代田区 霞が関三丁目2番6号 東京倶楽部ビルディング
IV-1-2en	Address:	Tokyo Club Building 2-6, Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-0013 Japan
IV-1-3	電話番号	03-5512-4699
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-5512-4799
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZM ZW 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国 EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国 EP: AT BE BG CH&LI CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL PT SE SI SK TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国 OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN TD TG 及びアフリカ知的所有権機構と特許協力条約の締約国である他の国
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NI NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2003年04月28日（28.04.2003）月曜日 16時07分11秒

V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)
VI	優先権主張	なし (NONE)
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)
VIII	申立て	申立て数
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	-
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て	-
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て	-
VIII-4	発明者である旨の申立て（米国を指定国とする場合）	-
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て	-
IX	照合欄	用紙の枚数
IX-1	願書（申立てを含む）	4
IX-2	明細書	14
IX-3	請求の範囲	2
IX-4	要約	1
IX-5	図面	0
IX-7	合計	21
	添付書類	添付
IX-8	手数料計算用紙	✓
IX-17	PCT-EASYディスク	-
IX-18	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面
IX-18	その他	国際事務局の口座への振込を証明する書面
IX-19	要約書とともに提示する図の番号	
IX-20	国際出願の使用言語名:	日本語
X-1	提出者の記名押印	
X-1-1	氏名 (姓名)	酒井 宏明



受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	28.04.03
------	------------------------	----------

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2003年04月28日（28. 04. 2003）月曜日 16時07分11秒

10-2	図面：	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

## PCT手数料計算用紙(願書付属書)

原本(出願用) - 印刷日時 2003年04月28日 (28. 04. 2003) 月曜日 16時07分11秒

[この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない]

0	受理官庁記入欄			
0-1	国際出願番号			
0-2	受理官庁の日付印			
0-4	様式-PCT/R0/101 (付属書)			
0-4-1	このPCT手数料計算用紙は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01. 01. 2003)		
0-9	出願人又は代理人の書類記号	PAMA-15246		
2	出願人	味の素株式会社		
12	所定の手数料の計算	金額/係数	小計 (JPY)	
12-1	送付手数料 T	⇒	18, 000	
12-2-1	調査手数料 S	⇒	72, 000	
12-2-2	国際調査機関	JP		
12-3	国際手数料			
	基本手数料 (最初の30枚まで) b1	54, 000		
12-4	30枚を越える用紙の枚数	0		
12-5	用紙1枚の手数料 (X)	1, 200		
12-6	合計の手数料 b2	0		
12-7	b1 + b2 = B	54, 000		
12-8	指定手数料			
	国際出願に含まれる指定国 数	95		
12-9	Number of designation fees payable (maximum 5)	5		
12-10	1指定当たりの手数料 (X)	11, 600		
12-11	合計の指定手数料 D	58, 000		
12-12	PCT-EASYによる料金の減 額 R	-16, 600		
12-13	国際手数料の合計 (B+D-R) I	⇒	95, 400	
12-17	納付するべき手数料の合計 (T+S+I+P)	⇒	185, 400	
12-19	支払方法	送付手数料: 特許印紙 調査手数料: 特許印紙 国際手数料: 銀行口座への振込み 優先権証明書請求手数料:		

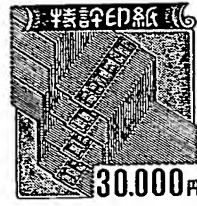
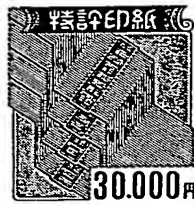
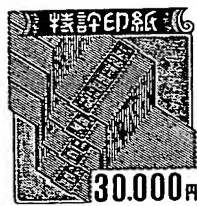
## EASYによるチェック結果と出願人による言及

13-1-1	出願人による言及	8 9 1 1 弁理士 酒井 宏明
13-2-3	EASYによるチェック結果 氏名(名称)	Green? 出願人 1: 英文表記での名称はできるだけ大文字で記入してくだ さい。

## PCT手数料計算用紙(願書付属書)

原本(出願用) - 印刷日時 2003年04月28日 (28. 04. 2003) 月曜日 16時07分11秒

13-2-4	EASYによるチェック結果 優先権	Green? 優先権の主張が一つもなされていませんが、よろしいですか？
13-2-7	EASYによるチェック結果 内訳	Yellow! すべての出願人が願書に署名(記名押印)をしない限り、委任状又は包括委任状の写しを添付する必要があります。
		Green? 国際出願に図面が含まれていませんが、よろしいですか？
13-2-10	EASYによるチェック結果 注釈	Green? 願書に表示しなければならない通常の項目はすべて他のPCT-EASYの機能で入力することができます。言及を用いた表示の有効性について確認してください。
13-2-11	EASYによるチェック結果 受理官庁/国際事務局記入欄	Green? この願書を作成したPCT-EASYは英語版ないし西欧言語版以外のWindows上で動作しています。ASCII文字以外の文字について、願書と電子データを注意して比較してください。



送付手数料・調査手数料

90,000円



# ご利用明細

ご来店いただき  
ありがとうございます。

◎ 東京三菱銀行

年月日	取扱店番	受付通番	お取引内容
150428	041365	3680	お振込
銀行番号	支店番号	口座番号	
*****			
お取引金額			¥95,400*
お取扱い できない場合	残高		
前日15.10	振込手数料 ¥315*	おつり	¥30,500*
東京三菱銀行 虎ノ門支店 普通 2074896 WIPO-PCT GENEVA様 カキ ヒロキ様 0355124699 振込予約(15.04.30扱い)			



基本手数料	54,000円
指定手数料	58,000円
PCT-EASYによる減額	-16,600円
合 計	95,400円

## 双頭型塩基性アミノ酸誘導体

## 5 技術分野

本発明は、常温で液状を呈する様々な有機媒体をゲル化または固化するのに有用な双頭型塩基性アミノ酸誘導体及びこれらの少なくとも1種を含有することを特徴とするゲル化剤または固化剤に関する。

## 10 背景技術

常温で液状を呈する各種香粧品、医薬品、農薬、接着剤、樹脂、塗料等の流動性をコントロールすることにより、多様化した使用目的に合致した形態に加工する方法は産業上非常に重要な技術である。また、流出油事故による災害や海洋汚染は深刻な社会問題となっているが、油を固形化することができれば油の拡散のみならず  
15 容易かつ効率よく回収することが可能となり、流出油のゲル化処理は極めて有効な流出油防除手段となりうる。さらに、一般家庭から出る食用の廃油は水質汚染の原因となるが、廃油を簡便な方法でゲル化処理し固形物として廃棄することができれば環境への悪影響を低減できる。

このような液状物質の流動性や粘度を制御する機能を有する物質としては、長鎖  
20 脂肪酸のアルカリ金属塩（特許文献1：特開昭55-75493号公報）、金属石けん（特許文献2：特公昭59-52196号公報）、12-ヒドロキシステアリン酸（特許文献3：特公昭60-44968号公報）、多価アルコールとベンズアルデヒドの縮合物（特許文献4：特開昭59-77859号公報）、N-アシルアミノ酸アミド（特許文献5：特公昭54-33798号公報）等が知られていた。

25 この中で、長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩や金属石けんは液状有機媒体をゲル化または固形化させるのに多量の添加量を必要とし、pH等の使用条件にも制約がある。また、12-ヒドロキシステアリン酸は、ゲル化できる有機媒体の種類が少なく

、ゲル化能も低いため、得られたゲルは強度が弱く脆くて崩れやすく、常温付近でのゲル安定性に欠ける。一方、ジベンジリデンソルビトールに代表される多価アルコールとベンズアルデヒドの縮合物は、多くの有機媒体をゲル化させることが出来るが、溶解温度が高いため低沸点物質や熱に弱い物質と併用する場合に制限がある。

5   。また、縮合物中のアセタール部位が不安定で分解するという欠点を有する。N-ラウロイル-L-グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ-N-ブチルアミドに代表されるようなN-アシルアミノ酸アミドは少量の添加量で多くの有機媒体をゲル化または固化させることができ得られたゲルの強度も強いが、メタノールのような低級アルコールに対してはゲル化能が乏しく、必ずしも満足したゲル化性能を有していなかった。

10   た。

上記のような欠点を改良するために、近年有機媒体のゲル化剤または固化剤の開発が活発に行われている。その一例として、シクロヘキサントリカルボキサミド（特許文献6：特開平10-273477号公報）、ビス（アシルアミノ）シクロヘキサニ誘導体（特許文献7：特開平10-237034号公報）、オリゴペプチドアルキルアミド誘導体（特許文献8：特開平10-245396号公報、特許文献9：特開平10-226614号公報）、ジアミノシクロヘキサンとアルキルイソシアネートを反応させて得られるジアルキルウレア誘導体（特許文献10：特開平8-231942号公報）、環状ジペプチド（特許文献11：特開平7-247474号公報、特許文献12：特開平7-247473号公報）、N $\alpha$ -アルキル

15   若しくはアルケニルカルバモイル-N $\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物（特許文献13：特開平2000-256303号公報）等が挙げられる。これらは、少量の添加量で多種多様の液状有機媒体をゲル化または固化でき、得られるゲルの強度も強く常温付近での安定性にも優れる。しかし一方では、ゲル化能が化合物の立体配置によって大きく左右され、特定の立体配置を有する原料の合成、分離が難しく

20   原料の入手が困難であったり、製造面で反応のステップが多く工程が複雑であったり、生産性に問題がある。

さらには低級アルコール、塩素系溶剤、炭化水素油と、幅広い有機媒体のゲル化

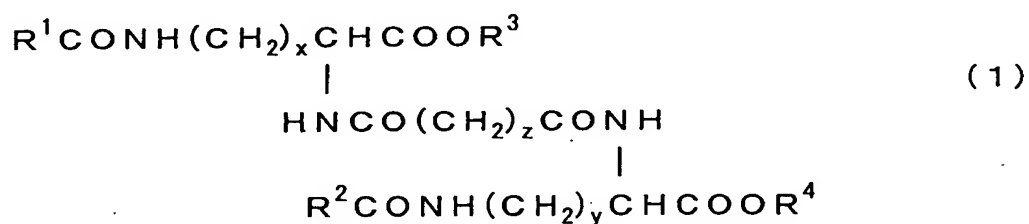
剤または固化剤としてN $\alpha$ -アルキル若しくはアルケニルカルバモイル-N $\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物（特許文献13：特開平2000-256303号公報）が開示されているが、それでも炭化水素油に比べ、低級アルコールや塩素系溶剤等に対するゲル化能が低い等、有機媒体の種類によってゲル化能にバラツキが見られた。

#### 発明の開示

本発明は広範な種類の液状有機媒体を少量の添加量でゲル化または固化させることが可能であり、更に簡便な方法で製造できるゲル化または固化剤を提供することを課題とする。

本発明者は、上述の問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般式（1）で示される塩基性アミノ酸誘導体が、多種多様の液状有機媒体に対して優れたゲル化能力を有し、かつ簡便な方法で合成可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、次の通りである。

〔1〕 下記一般式（1）で示される塩基性アミノ酸誘導体。



（式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立で炭素原子数が5～21の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基であり、

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、各々独立で炭素原子数が1～22のアルキル基、アルケニル基または水素原子であり、前記アルキル基またはアルケニル基は、直鎖でもよく、分岐鎖を有していてもよく、環構造を有していてもよく、

zは0以上の整数であり、

x、yは2～4の整数である。)

〔2〕 前記一般式(1)のzが0～10である、上記〔1〕に記載の塩基性アミノ酸誘導体。

〔3〕 塩基性アミノ酸誘導体として、前記一般式(1)のzが0である、上記〔1〕または〔2〕に記載の塩基性アミノ酸誘導体。

〔4〕 塩基性アミノ酸誘導体として、上記一般式(1)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が炭素原子数11の直鎖アルキル基である、上記〔1〕から〔3〕のいずれか一項に記載の塩基性アミノ酸誘導体。

〔5〕 上記〔1〕から〔4〕に記載の塩基性アミノ酸誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする有機媒体のゲル化剤または固化剤。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、上記一般式(1)で示される塩基性アミノ酸誘導体と、これを有効成分とするゲル化剤または固化剤を提供する。なお、本明細書では、上記一般式(1)で示される化合物を本発明の双頭型塩基性アミノ酸誘導体ともいう。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に炭素原子数が5～21の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の炭素原子数は好ましくは7～11である。

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立で炭素原子数が1～22のアルキル基、アルケニル基または水素原子である。前記アルキル基またはアルケニル基の構造は、直鎖でもよいし、分岐鎖を備えていてもよいし、また、環構造を備えるものであってもよい。ゲル化能の点からすると、分岐を有していることが好ましく、他方、直鎖の場合には、炭素原子数は少ないほど好ましい傾向がある。

zは0以上の整数であり、より好ましくは0～10であり、特に好ましくは0である。

本発明の双頭型塩基性アミノ酸誘導体は、前述のN $\omega$ -アシルアミノ酸とアルコールと両末端にカルボキシル基を有する脂肪酸の酸クロライドを原料とし、一般に公知慣用の手法により合成することができる。例えば、先ずN $\omega$ -アシルアミノ

酸のカルボン酸部のエステル化を触媒の存在下、もしくは無触媒下でアルコールとの加熱（常圧、減圧）脱水縮合反応、エステル交換反応、共沸脱水縮合反応等のエステル化反応に準じて行った後、生成した $N\omega$ -アシルアミノ酸エステル化合物と1/2当量の両末端にカルボキシル基を有する脂肪酸の酸クロライドを不活性溶媒中で触媒の存在下、もしくは無触媒下で反応させることにより合成することができる。もちろん、これらの方法によらずとも、先に $N\omega$ -アシルアミノ酸と両末端にカルボキシル基を有する脂肪酸の酸クロライドを反応させ、次いでこれをエステル化する方法であっても何等差し支えない。またエステル化されていなくても構わない。

10      このようにして得られた反応生成物には目的とするエステル化合物の他に未反応の原料が残存する場合もあるが、抽出、再結晶、クロマトグラフィー等の公知の方法により精製することができる。なお、ゲル化能に影響がない場合は、混合物のまま使用してもよい。

15       $N\omega$ -アシルアミノ酸としては、 $N\epsilon$ -アシルリジン、 $N\delta$ -アシルオルニチン、 $N\gamma$ -アシル- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジアミノ酪酸が挙げられ、この中で、 $N\epsilon$ -アシルリジンが最も好ましい。

20       $N\omega$ -アシルアミノ酸のアシル基（ $R^1$ と $R^2$ ）としては、炭素原子数5～21の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和の脂肪酸より誘導されるアシル基が好ましく、例えば、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の長鎖アシル基が挙げられる。アシル基の炭素数が、22より大きい場合はゲル化能が乏しくなる場合があり、適当でない。

25       $N\omega$ -アシルアミノ酸は、例えば塩基性アミノ酸と長鎖脂肪酸とを加熱脱水することにより容易に合成できる。工業的に入手可能な $N\omega$ -アシルアミノ酸としては、例えば味の素（株）製のアミホープLL（ $N\epsilon$ -ラウロイル-L-リジン）等が挙げられる。

$N\omega$ -アシルアミノ酸は、光学活性体またはラセミ体のいずれであっても差し支えないが、ゲル化能が向上するという観点で、光学活性体の方が好ましい。また、

これらは単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

N $\omega$ -アシルアミノ酸のエステル化に使用されるアルコール (R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>) としては、炭素数1~22の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和及び／または環状を有するアルコールで、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソ  
 5 プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサ  
 ノール、シクロヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチル  
 ヘキサノール、n-ノナノール、n-デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチ  
 ルアルコール、パルミチルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコー  
 ル、ステアシルアルコール、イソステアシルアルコール、ベヘニルアルコール、2  
 10 -オクチルドデカノール等が挙げられる。またエステル化されていなくても構わな  
 い。さらに、炭素数が22を越える場合は、ゲル化能力が乏しくなる場合があり、  
 適当でない。

2分子のN $\omega$ -アシルアミノ酸アルキルエステルと両末端にカルボキシル基を  
 有する脂肪酸の酸クロライドとの反応に使用されるジカルボン酸クロライドとし  
 15 ては、特に限定されないが、例えばオギザリルクロライド、マロニルクロライド、  
 スクシニルクロライド、グルタリルクロライド、アジポイルクロライド、ピメロイ  
 ルクロライド、スベロイルクロライド、アゼラオイルクロライド、セバコイルクロ  
 ライド、ドデカンジオイルクロライド等が挙げられる。メチレン鎖の炭素数 (z)  
 が0~10であるものが好ましく、0であるものが最も好ましい。これらは単独で  
 20 使用してもよく、または2種以上を混合して使用してもよい。

本発明はさらに、双頭型塩基性アミノ酸誘導体を有効成分とするゲル化剤または  
 固化剤を提供する。本発明の本発明のゲル化剤または固化剤には、上記本発明の双  
 頭型塩基性アミノ酸誘導体の少なくとも1種が有効成分として用いられていれば  
 よく、2種以上が混合されたものであってもよい。また、本発明のゲル化剤または  
 25 固化剤には、本発明の効果を損なわない範囲で、他のゲル化剤または固化剤を添加  
 してもよい。他のゲル化剤または固化剤としては、例えば、N-アシル-L-グル  
 タミン酸ジアルキルアミド、ポリアミド樹脂、1,2-ヒドロキシステアリン酸、ス

テアリン酸ナトリウム、ジベンジリデン-D-ソルビトール、脂肪酸デキストリン等が挙げられる。さらに、本発明のゲル化剤または固化剤には、基材、補助剤などの他の成分が含まれていてもよい。他の成分としては、界面活性剤、添加剤、粉体などが例示される。

- 5 各種界面活性剤としては、例えば、N-長鎖アシル酸性アミノ酸塩やN-長鎖アシル中性アミノ酸塩などのN-長鎖アシルアミノ酸塩、N-長鎖脂肪酸アシル-N-メチルタウリン塩、アルキルサルフェートおよびそのアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエーテルサルフェート、脂肪酸の金属塩および弱塩基塩、スルホコハク酸系界面活性剤、アルキルフォスフェートおよびそのアルキレンオキシド付加物、
- 10 物、アルキルエーテルカルボン酸、等のアニオン界面活性剤；グリセリンエーテルおよびそのアルキレンオキシド付加物などのエーテル型界面活性剤、グリセリンエステルおよびそのアルキレンオキシド付加物などのエステル型界面活性剤、ソルビタンエステルおよびそのアルキレンオキシド付加物などのエーテルエステル型界面活性剤、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、グリセリンエステル、脂肪酸ポリグリセリンエステル、ソルビタンエステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエステル型界面活性剤、アルキルグルコシド類、硬化ヒマシ油ピログルタミン酸ジエステルおよびそのエチレンオキシド付加物、ならびに脂肪酸アルカノールアミドなどの含窒素型の非イオン性界面活性剤、等の非イオン性界面活性剤；アルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドなどの脂肪族アミン塩、それ
- 15 らの4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩などの芳香族4級アンモニウム塩、脂肪酸アシルアルギニンエステル、等のカチオン界面活性剤；並びにカルボキシベタインなどのベタイン型界面活性剤、アミノカルボン酸型界面活性剤、イミダゾリン型界面活性剤、等の両性界面活性剤；等が挙げられる。
- 20

- 各種添加剤としては、例えば、グリシン、L-アラニン、DL-アラニン、セリン、スレオニン、アルギニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、ロイシン、バリンなどのアミノ酸類；グリセリン、エチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、イソプレングリコールなどの多価アルコール；ポリグ
- 25



ルタミン酸、ポリアスパラギン酸を含むポリアミノ酸およびその塩、ポリエチレングリコール、アラビアゴム類、アルギン酸塩、キサンタンガム、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸塩、キチン、キトサン、水溶性キチン、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジウム、ポリビニルピロリドン誘導体四級アンモニウム、カチオン化プロテイン、コラーゲン分解物およびその誘導体、アシル化タンパク、ポリグリセリン、などの水溶性高分子；マンニトールなどの糖アルコールおよびそのアルキレンオキシド付加物；エタノール、プロパノールなどの低級アルコール等の他、動植物抽出物、核酸、ビタミン、酵素、抗炎症剤、殺菌剤、防腐剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、キレート剤、制汗剤、顔料、色素、酸化染料、有機及び無機粉体、pH調整剤、パール化剤、湿潤剤等を挙げることができる。

各種粉体としては、例えば、ナイロンビーズ、シリコーンビーズ等の樹脂粉体、ナイロンパウダー、金属脂肪酸石鹸、黄酸化鉄、赤色酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、酸化コバルト、カーボンブラック、群青、紺青、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、雲母チタン、窒化ホウ素、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭化珪素、色素、レーキ、セリサイト、マイカ、タルク、カオリン、板状硫酸バリウム、バタフライ状硫酸バリウム、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化鉄、アシルリジン、アシルグルタミン酸、アシルアルギニン、アシルグリシン等のアシルアミノ酸等が挙げられ、更にシリコーン処理、フッ素化合物処理、シランカップリング剤処理、シラン処理有機チタネート処理、アシル化リジン処理、脂肪酸処理、金属石鹸処理、油剤処理、アミノ酸処理等の表面処理が施してあっても構わない。

本発明の双頭型塩基性アミノ酸誘導体は広範な種類の液状有機媒体を少量の添加量でゲル化または固化させる作用に優れる。ここでいう液状有機媒体としては、例えばガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱物油；鯨油、ニシン油等の動物油；大豆

- 油、オリーブ油、ヒマシ油、アマニ油、コーン油、ヒマワリ油、ナタネ油、綿実油等の植物油；石油ベンジン、流動パラフィン、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジオクチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ポリ
- 5 オキシアルキレングリコール脂肪酸エステル等のエステル類；ジグライム、ポリアルキレングリコールエーテル等のエーテル類；THF、ジオキサン等の環状エーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アニスアルデヒド等のケトン、アルデヒド類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール類；メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコン油類；クロロベンゼン、四塩化炭素等のハロゲン類；DMF、DMSO等の高極性有機溶剤等、可燃性、不燃性の有機媒体の種類を問わず極めて広範囲に有効であり、これらの有機媒体が混合されたもの及び主成分である媒体に対しても有効である。
- 10
- 15 本発明の双頭型塩基性アミノ酸誘導体を液状有機媒体に添加し、必要に応じて50～120℃程度に均一状態になるよう加熱攪拌した後、常温にて静置することにより、ゲル化物または固化物を調製することができる。本発明の化合物の使用量としては、ゲル化または固化せしめる有機媒体の種類にもよるが、液状有機媒体1000重量部に対し、1～400重量部、好ましくは1～200重量部で、より好ましくは1～100重量部、更に好ましくは2～80重量部である。使用量が1重量部より少ないと十分にゲル化せず、400重量部より多いとゲル化する際ゲル化剤の一部が結晶化し析出するため不均一状態となり、外観不良や安定したゲル強度が保てず適当でない。また、固形化物の固さは本発明の化合物の添加量によって自由に調節することができる。
- 20
- 25 従って、本発明における双頭型塩基性アミノ酸誘導体は工業的に製造されている入手が容易な原料から簡便な方法で合成できる。また、本発明の双頭型塩基性アミノ酸誘導体を、上述のような有機媒体を含有する香粧品、医薬品、農薬、接着剤、

樹脂、塗料等に添加することによりこれらの流動性をコントロールすることが可能である。

### 実施例

- 5      以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔製造例1〕   ビス（N $\epsilon$ -ラウロイル-L-リジン）オギザリルアミドの合成  
 N $\epsilon$ -ラウロイル-L-リジン（アミホープLL、味の素（株）製）19.71  
 g（60mmol）を2wt%のNaOH水溶液600mlに溶解し、エチルエー  
 10   テルを加えた。新たに、蒸留したオギザリルクロライド3.81g（30mmol）  
 をエーテル層にゆっくり加えた。この2層溶液を1時間ほど、0℃に保持したま  
 ま攪拌し、その後室温で23時間攪拌した。得られた白色沈殿物を濾取し、水でよ  
 く洗い乾燥した。得られた粗生成物をメタノール-エーテルから2回再結晶するこ  
 とによって精製した。このものの元素分析、IR、NMR等の示性値は構造を支持  
 15   していた。IR測定結果を以下に示す。

IR測定結果（KBr）：3317、1733、1661、1640、1541  
 cm<sup>-1</sup>

〔製造例2〕   ビス（N $\epsilon$ -ラウロイル-L-リジン-2-エチルヘキシル）オ  
 ギザリルアミド）の合成

20   N $\epsilon$ -ラウロイル-L-リジン20g（0.061mol）、9.54ml（0.061mol）の2-エチルヘキサノール、23.2g（0.122mol）の  
 p-トルエンスルホン酸1水和物を300mlのベンゼンと共にDean-Stark装置を用い、油浴の温度を130℃にして2日間還流した。過剰のベンゼン  
 を減圧除去して得られた残渣を100mlのTHFに溶かし、32g/32ml（  
 25   0.230mol）のモルホリンを加え攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液を冷凍庫  
 に約1時間放置した。これをろ過し、減圧濃縮しジエチルエーテルを加えて振り混  
 ぜ、この操作を2回繰り返した。これを減圧濃縮し、得られた残分を乾燥し、固形

分 22.04 g を得た。

上記固形分 12.3 g を 200 ml の脱水 THF に溶かした。ここに、30 ml (0.014 mol) の脱水トリエチルアミンを加えた。氷冷下、2 ml (0.028 mol) のオキサリルクロライドを加え、室温で一晩放置した。不溶のトリエチルアミン塩酸塩を自然濾過で除き、濾液を減圧濃縮した。得られた組成生物はメ  
5 タノールとジエチルエーテルから再結晶し、ビス (N $\epsilon$ -ラウロイル-L-リジン-2-エチルヘキシル) オキサリルアミド) を得た。

IR 測定結果 (KBr) : 3293、1736、1646、1552  $\text{cm}^{-1}$

〔製造例 3〕 ビス (N $\epsilon$ -ラウロイル-L-リジン-3, 5, 5-トリメチル  
10 ヘキシルエステル) オキサリルアミド) の合成  
製造例 2 とほぼ同様な方法で合成することができる。

IR 測定結果 (KBr) : 3319、3278、1741、1662、1642、1538  $\text{cm}^{-1}$

#### 試験方法 1

15 本発明の化合物をふたつき試験管に精秤して加え、各種有機媒体を 1 ml 入れ、蓋をして完全に均一に溶解するまで加熱した。溶解後、25℃の恒温槽に 2 時間静置し、様子を肉眼で観察した。ゲル化が不完全な場合は化合物を追加し、完全にゲル化していた場合は有機媒体を追加し、1 ml 当たりの各有機媒体をゲル化させるのに必要な化合物の最低量 (mg) を求めた。ただし加える化合物の最大量は有機  
20 媒体 2 ml に対し 200 mg までとし、この状態で液状のものおよび結晶化して析出するものは「ゲル化せず」と評価した。

#### 評価

各種有機媒体 1 ml をゲル化させるのに必要な各種ゲル化剤量が 25 mg 以下  
の場合は◎、26～35 mg の場合は○、36～45 mg の場合は△、46 mg 以  
25 上の場合は×とした。

表1

液状有機媒体	実施例1 製造例1の 化合物	実施例2 製造例2の 化合物	実施例3 製造例3の 化合物	比較例1 12-ヒドロキシ ステアリン酸	比較例2 ラウロイル-L- グルタミン酸シブチル アミド	比較例3 N $\alpha$ -オクタデシル カルバモイル-N $\omega$ - ラウリルリンメチ ルエステル	比較例4 N $\alpha$ -オクタデシル カルバモイル-N $\omega$ - ラウリルリンエチ ルエステル
メタノール	△	◎	◎	ゲル化せず	ゲル化せず	◎	×
ベンゼン	○	◎	◎	—	◎	△	○
DMF	○	○	○	ゲル化せず	×	○	△
DMSO	◎	◎	◎	ゲル化せず	×	◎	◎
四塩化炭素	◎	◎	△	◎	△	×	×

表 1 より本発明の双頭型塩基性アミノ酸誘導体は、従来のゲル化剤に比べ少量の添加で多種の有機媒体をゲル化させることが可能であることが明らかである。

#### 産業上の利用の可能性

- 5      本発明によれば、上記一般式 (1) で示される双頭型塩基性アミノ酸誘導体を用いて広範な種類の液状有機媒体を少量の添加量でゲル化または固化させることが可能である。また、本発明によれば、簡便な方法で合成できるゲル化または固化剤を提供される。さらに、本発明の双頭型塩基性アミノ酸誘導体を用いて形成されるゲル化物は常温付近での長期安定性に優れる。
- 10      本発明は、液状を呈する香粧品、医薬品、農薬、接着剤、樹脂、塗料等に例示される液状有機媒体を含む製品群の製造・加工において、液状有機媒体の流動性をコントロールし、各製品に応じ多様化した使用目的に合致するように加工するために有用である。また、本発明は、海洋などにおける流出油のゲル化处理、一般家庭から排出される廃油のゲル化处理など環境保全分野においても好ましく適用可能で
- 15      ある。

#### 参考文献 (Reference) ;

- 特許文献 1 : 特開昭 5 5 - 7 5 4 9 3 号公報
- 特許文献 2 : 特公昭 5 9 - 5 2 1 9 6 号公報
- 20      特許文献 3 : 特公昭 6 0 - 4 4 9 6 8 号公報
- 特許文献 4 : 特開昭 5 9 - 7 7 8 5 9 号公報
- 特許文献 5 : 特開平 1 0 - 2 7 3 4 7 7 号公報
- 特許文献 6 : 特開平 1 0 - 2 3 7 0 3 4 号公報
- 特許文献 7 : 特開平 1 0 - 2 3 7 0 3 4 号公報
- 25      特許文献 8 : 特開平 1 0 - 2 4 5 3 9 6 号公報
- 特許文献 9 : 特開平 1 0 - 2 2 6 6 1 4 号公報
- 特許文献 1 0 : 特開平 8 - 2 3 1 9 4 2 号公報

特許文献 1 1 : 特開平 7 - 2 4 7 4 7 4 号公報

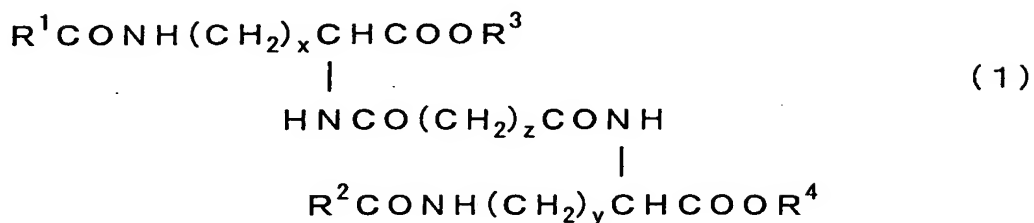
特許文献 1 2 : 特開平 7 - 2 4 7 4 7 3 号公報

特許文献 1 3 : 特開平 2 0 0 0 - 2 5 6 3 0 3 号公報

## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示される塩基性アミノ酸誘導体。

5



10

(式中、

$R^1$ 、 $R^2$ は、各々独立で炭素原子数が5～21の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基であり、

15

$R^3$ 、 $R^4$ は、各々独立で炭素原子数が1～22のアルキル基、アルケニル基または水素原子であり、前記アルキル基またはアルケニル基は、直鎖でもよく、分岐鎖を有していてもよく、環構造を有していてもよく、

$z$ は0以上の整数であり、

$x$ 、 $y$ は2～4の整数である。)

20

2. 前記一般式(1)の $z$ が0～10である請求の範囲第1項に記載の塩基性アミノ酸誘導体。

3. 塩基性アミノ酸誘導体として、前記一般式(1)の $z$ が0である請求の範囲第1項または第2項に記載の塩基性アミノ酸誘導体。

25

4. 塩基性アミノ酸誘導体として、上記一般式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ が炭素原子数11の直鎖アルキル基である請求の範囲第1項から第3項のいずれか一項に記載の塩基性アミノ酸誘導体。

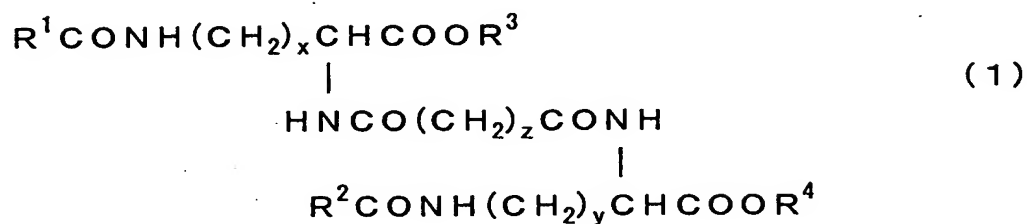


5. 請求の範囲第1項から第4項に記載の塩基性アミノ酸誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする有機媒体のゲル化剤または固化剤。

## 要 約 書

本発明は、下記一般式(1)で示される新規な塩基性アミノ酸誘導体を提供する

5 。



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々独立で炭素原子数が5～21の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ は各々独立で炭素原子数が1～22のアルキル基、アルケニル基または水素原子であり、前記アルキル基またはアルケニル基は、直鎖でもよく、分岐鎖を有していてもよく、環構造を有していてもよく、 $z$ は0以上の整数であり、 $x$ 、 $y$ は2～4の整数である。)

15

本発明の塩基性アミノ酸誘導体により、広範な種類の液状有機媒体を少量の添加量でゲル化または固化させることができ、ゲル化物が常温付近での長期安定性に優れ、更に簡便な方法で合成できるゲル化または固化剤が提供される。

20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**